

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-005249

(43)Date of publication of application : 11.01.1986

(51)Int.Cl.

G03C 7/32

(21)Application number : 59-125599

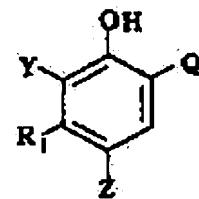
(22)Date of filing : 19.06.1984

(71)Applicant : KONISHIROKU PHOTO IND CO LTD

(72)Inventor : MATSUNAGA SATOSHI  
SASAKI TAKASHI  
YOSHIMOTO SHINJI  
MIZUKURA NOBORU  
UEDA EIICHI**(54) COLOR PHOTOGRAPHIC SENSITIVE SILVER HALIDE MATERIAL****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To increase the heat and moisture resistances of an image by forming a photographic constituent layer contg. a (co)polymer having repeating units derived from a monomer represented by a specified general formula as a cyan dye forming polymer coupler on a support.

**CONSTITUTION:** A photographic constituent layer contg. a (co)polymer having repeating units derived from a monomer represented by the formula (where Y is halogen, R<sub>1</sub> is ≥2C alkyl, Z is H or a group which can be eliminated by a coupling reaction with the oxidized product of a developing agent, and Q is a group contg. an ethylenic unsatd. group) as a cyan dye forming polymer coupler is formed on a support to obtain a color photographic sensitive silver halide material. Said cyan dye forming polymer coupler is usually incorporated into at least one photosensitive silver halide layer among photographic constituent layers.

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑪ 公開特許公報 (A) 昭61-5249

⑫ Int. Cl.  
G 03 C 7/32識別記号 庁内整理番号  
6771-2H

⑬ 公開 昭和61年(1986)1月11日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全21頁)

⑭ 発明の名称 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

⑮ 特願 昭59-125599

⑯ 出願 昭59(1984)6月19日

⑰ 発明者	松 永 聰	日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
⑰ 発明者	佐々木 喬	日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
⑰ 発明者	吉本 真聖	日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
⑰ 発明者	水倉 登	日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
⑰ 発明者	上田 栄一	日野市さくら町1番地 小西六写真工業株式会社内
⑰ 出願人	小西六写真工業株式会社	東京都新宿区西新宿1丁目26番2号
⑰ 代理人	弁理士 市之瀬 宮夫	

## 明細書

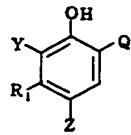
## 1. 発明の名称

ハロゲン化銀カラー写真感光材料

## 2. 特許請求の範囲

支持体上に、下記一般式 [I] で示される単量体から誘導される繰り返し単位を有する重合体または共重合体シアン色素形成性ポリマー・カブラーを含有する写真構成層を有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

## 一般式 [I]



式中、Yはハロゲン原子を表わし、R<sub>1</sub>は炭素原子数が2以上のアルキル基を表わし、Zは水素原子または現像主薬の酸化体とのカップリング反応により離脱し得る基を表わし、Qはエチレン性不飽和基を含有する基を表わす。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔技術分野〕

本発明は芳香族第1級アミン系発色現像主薬の酸化体とカップリングして色素を形成しうるシアン色素形成性ポリマー・カブラーを含有するハロゲン化銀写真感光材料、特にハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものである。

## 〔従来技術〕

減色法に基づくカラー写真画像の形成においては、一般に、ハロゲン化銀カラー写真感光材料を像機露光した後、シアンカブラー、マゼンタカブラーおよびイエローカブラーの存在下に芳香族第1級アミン系発色現像主薬を用いて発色現像処理することによつて行なわれる。その際、露光されたハロゲン化銀カラー写真感光材料のハロゲン化銀粒子は、発色現像主薬によつて銀に還元され、同時に生成する発色現像主薬の酸化体はカブラーとカップリング反応して、シアン色素、マゼンタ色素およびイエロー色素からなるカラー写真画像を形成する。

これらのカブラーは、内式発色法では、ハログ

ン化銀乳剤中に、また外式発色法では、発色現像液中に含有せしめられており、現在は、発色現像が一度ですむ簡単な内式カラー方式が多く用いられている。

イエロー色素画像を形成せしめるためには、例えば、アシルアセトアニリド、又はベンゾイルメタン系カプラーが使われ、マゼンタ色素画像を形成するためには、主として、ビラゾロン、ビラゾロベンツイミダゾール、シアノアセトフェノンまたはインダゾロン系カプラーが使われ、シアン色素画像を形成するためには、主として、フェノール系カプラー、例えばフェノール類やナフトール類が使われる。

カプラーは、発色現像により単に色素画像を形成するだけでなく、例えば、発色現像性が良いこと、ハロゲン化銀乳剤への分散性および安定性が良いこと、また、形成された色素画像が光、熱、湿気等に対して長期にわたり高度の安定性を有していること、さらに、光吸収波長域が望ましい範囲にあること等の要件に合致していなければなら

ない。

ところで、多層構成からなるハロゲン化銀カラーラ写真感光材料では、各色素の混色を少なくし、色再現性をよくするためにそれぞれのカプラーを分離した層に固定することが必要である。

このカプラーの拡散防止の方法としては各種の方法が知られている。

その1つの方法はカプラーの分子中に、拡散を防ぐために長鎖の脂肪族基（拡散防止基）を導入するものである。この方法によるカプラーは、ゼラチン水溶液と混和しないためアルカリに可溶化させてゼラチン水溶液に添加するか、あるいは油溶性のパラスト基（拡散防止基）を持つたカプラーを界面活性剤の助けをかり、高沸点の有機溶剤と共にゼラチン水溶液中にコロイド粒子として分散することが必要である。このようなカプラーは、カプラー中の親水性基がゼラチンと相互作用を起こし、特に塗布工程中、増粘現象を引き起こすので高速均一塗布の障害になつたり、または乳剤中に結晶の析出を引き起したりする。また、高沸

点の有機溶剤を用いた場合には、乳剤層を軟化させるため多量のゼラチンを必要とし、その結果乳剤層の薄膜化が困難であつた。

一方、カプラーを耐拡散化する別 の方法は、カプラー分子に重合可能な不飽和結合を含む基を導入した単量体カプラーを重合して得られるポリマー カプラーを用いる方法である。

ポリマー カプラーはラテックスの形で親水性コロイド組成物に加えるが、その方法には、次の方法がある。1つはカプラーモノマーを必要により他の共重合成分（コモノマー）と共に乳化重合法により重合し直接ラテックスを形成しこれをハロゲン化銀乳剤に加える方法であり、他の1つは、カプラーモノマーを必要により他の共重合成分（コモノマー）と共に溶液重合により重合し得られたポリマー カプラーを溶液に溶解したのちこれをゼラチン水溶液中に分散しラテックスとする方法である。前者の乳化重合法については米国特許3,879,095号、および同4,080,211号にそれぞれ記載されている。また、後者の溶液重合方法

については、例えば米国特許3,451,820号に記載されている。このようなポリマー カプラーをラテックスの形で親水性コロイド組成物に加える方法は他の方法に比べて次のような多くの利点を有する。

まず、(1)ラテックスとされたポリマー カプラーは高濃度のカプラー単位を含むことができるので容易に高濃度のカプラーを乳剤に含有させることができ。(2)しかも、カプラーを分散させるための高沸点の有機溶剤を含ませなくともよいから薄膜化が可能である。(3)画像の鮮銳性を向上させることができる。(4)ゼラチン水溶液の増粘現象が少ないので高速均一塗布が可能となる。(5)ポリマー カプラーはラテックス化されているため形成された膜の強度を劣化させることがない。(6)さらにポリマー カプラーは、高分子中にカプラー単位が組み込まれているため希望の層中に留まり他層に移行することができないから色素の混色の心配がなく、しかも乳剤膜の中でのカプラーの析出が少ない。

英國特許1,247,688号、米国特許3,451,

820号には、4当量マゼンタポリマーカブラーのラテックスをヘロゲン化銀乳剤に加えた例が記載されており、また西独特許2725591号及び米国特許8926436号にはコンビーテングカブラーとの共重合体のラテックスの例が記載されている。また、米国特許3,767,412号にはシアンカブラーのラテックスが記載されている。

しかしながら、これらのポリマーカブラーのラテックスは上記のようなすぐれた多くの利点を有しているが、次のような改良すべき問題点を有しており、これらの改良が望まれている。

(1)発色現像処理後のカラー写真において、色素画像の光、熱および温熱に対する堅牢性が低い。

(2)カップリング反応速度が遅いために十分な色素濃度および階調が得られず感度が低い。リサーチ・ディスクロージャー(Research Disclosure, 以下R.Dといふ)No.21728(1982)、特開昭59-19945号、同59-65844号には、シアン色素形成性カブランモノマーとメタクリル酸、メタクリルアミド等を共重合させることによ

り、熱および温熱に対する堅牢性が改良されることが示されているが、この熱および温熱に対する堅牢性の改良は、もつばら共重合モノマーの効果によるものであり、根本的な解決はされておらず、未だ不充分である。

#### [発明の目的]

本発明は上記の如き問題に鑑み為されたものであり、本発明の第1の目的は、発色現像処理後のカラー写真において、熱および温熱に対して堅牢な色素画像を形成するハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。

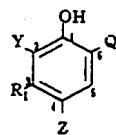
本発明の第2の目的は、発色性の優れた新規なシアン色素形成性ポリマーカブラーを含有するハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。

本発明の第3の目的は、光に対して堅牢な色素画像を形成し、イエローステインを著しく改良したハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。

#### [発明の構成]

本発明者等は、-銳意研究を重ねた結果、本発明の上記目的は、支持体上に、下記一般式(I)で示される単量体から誘導される繰り返し単位を有する重合体または共重合体シアン色素形成性ポリマーカブラーを含有する写真構成層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料により達成されることを見い出した。

#### 一般式(I)



式中、Yはハロゲン原子を表わし、R1は炭素原子数が2以上のアルキル基を表わし、Zは水素原子または現像主薬の酸化体とのカップリング反応により離脱し得る基を表わし、Qはエチレン性不飽和基を含有する基を表わす。

#### [発明の具体的説明]

一般式(I)において、Yで表わされるハロゲン原子としては、例えば、フッ素原子、塩素原子、

臭素原子等を挙げることができ、このうち好ましくは、塩素原子、フッ素原子である。

一般式(I)において、R1は炭素原子数が2以上のアルキル基を表わすが、好ましくは炭素原子数が2~8の直鎖又は分岐のアルキル基であり、さらに好ましくは、炭素原子数が2~4の直鎖又は分岐のアルキル基、例えば、エチル基、n-プロピル基、t-ブチル基である。R1で表わされるアルキル基は置換基を有していてもよく、置換基としては、例えば、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、アリール基(例えば、フェニル基等)、ニトロ基、水酸基、シアノ基、スルホ基、アルコキシ基(例えば、メトキシ基等)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基等)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ基等)、アシルアミノ基(例えば、アセチルアミノ基等)、アルキルスルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド基等)、アルキルスルファモイル基(例えば、メチルスルファモイル基等)、カルボキシ基、アルキルカルバモイル基(例えば、

メチルカルバモイル基等)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基等)、アルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル基等)、アルキルチオ基等が挙げられる。これらの置換基は前記R<sub>1</sub>で表わされるアルキル基に2つ以上有することができ、このとき各置換基は同じであつても異なつてもよい。

一般式(I)のR<sub>1</sub>は、好ましくは、置換基を有しない炭素原子数2~4のアルキル基である。

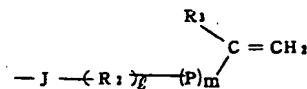
一般式(I)において、2で表わされる現像主薬の酸化体とのカップリング反応により離脱する基としては、従来公知のものが用いられ、これらの離脱基としては、例えば、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子)、スルホ基、アルコキシ基、アシルオキシ基、アニールオキシ基、複素環オキシ基、アルキルチオ基、アリールチオ基、または複素環チオ基等を挙げることができ、このうち好ましいものは、ハロゲン原子またはアルコキシ基であり、これらの基は置換基を有していてもよい。置換基の例としては、例え

ば、アニール基(例えば、フェニル基)、ニトロ基、水酸基、シアノ基、スルホ基、アルコキシ基(例えば、メトキシ基)、アリールオキシ基(例えば、フェノキシ基)、アシルオキシ基(例えば、アセトキシ基)、アシルアミノ基(例えば、アセチルアミノ基)、アルキルスルホンアミド基(例えば、メタンスルホンアミド基)、アルキルスルファモイル基(例えば、メチルスルファモイル基)ヘロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子)、カルボキシ基、アルキルカルバモイル基(例えば、メチルカルバモイル基)、アルコキシカルボニル基(例えば、メトキシカルボニル基)、アルキルスルホニル基(例えば、メチルスルホニル基など)、アルキルチオ基、アルコキシアルキルカルバモイル基などが挙げられる。これらの置換基が2つ以上あるときは同じであつても異つてもよい。このうち好ましい離脱基としては、ハロゲン原子、アルコキシ基等を挙げることができる。

前記一般式(I)において、Qで表わされるエチ

レン性不飽和基を含有する基は、更に詳しくは、下記一般式(II)で表わされる。

一般式(II)



式中、Jは一般式(I)における母核の6位に結合している $\begin{array}{c} R_4 \\ | \\ NCO \end{array}$ 〔但し、R<sub>4</sub>は水素原子または

は炭素原子数1~10のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、オクチル基等)を表わす。〕を表わし、好ましくはR<sub>4</sub>が水素原子で示される $-NHCO-$ の場合である。R<sub>1</sub>は炭素原子数1~20の直鎖又は分岐のアルキレン基、アリーレン基またはアラルキレン基を表わし、好ましくはアルキレン基である。Pは $-OOC-$ 、または $-NHCO-$ を表わし、R<sub>2</sub>は水素原子、ハロゲン原子または炭素原子数1~4のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基等)を表わし、好ましくは水素原子、メチル基である。ℓ、mはそれぞれ1または0を表

わす。

一般式(II)において、R<sub>1</sub>で表わされる炭素原子数1~20の直鎖又は分岐のアルキレン基としては、例えば、メチレン基、エチレン基、メチルエチレン基、テトラメチレン基、オクタメチレン基、テトラデシル基等が挙げられ、また、アリーレン基としては、例えば、p-フェニレン基、m-フェニレン基、ナフチレン基等が挙げられ、さらにアラルキレン基として、例えば、ベンジリデン基等が挙げられる。

前記一般式(II)において、ℓとmの好ましい組み合わせ順位としてはℓ=0, m=0; ℓ=1, m=1; ℓ=1, m=0である。

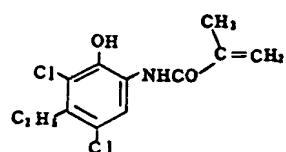
ℓ=1で、かつm=1の場合のときは、好ましくはR<sub>1</sub>はメチレン基、エチレン基、メチルメチレン基、プロピレン基であり、pは $-NHCO-$ であり、R<sub>2</sub>は水素原子、塩素原子、またはメチル基を表わす場合特に水素原子である。また、ℓ=0, m=0の場合では、Jは $-NHCO-$ であり、R<sub>1</sub>は水素原子、塩素原子またはメチル基を表わす場合で

ある。

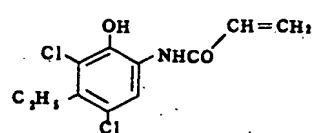
本発明に係るシアンカブラーモノマー(以下、本発明のカブラーモノマーと称する)を以下に例示するが本発明はこれらに限定されるものではない。

## 例示カブラーモノマー

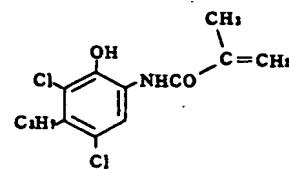
(1)



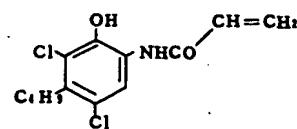
(2)



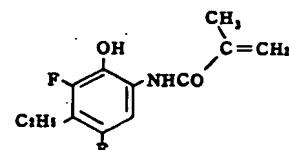
(3)



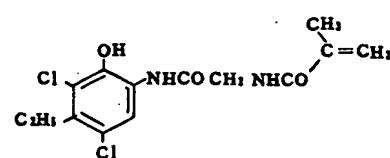
(4)



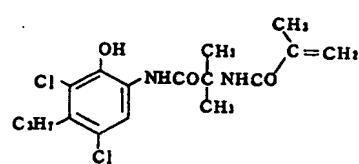
(5)



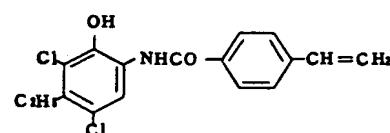
(6)



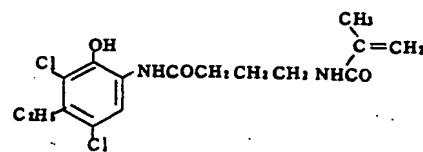
(7)



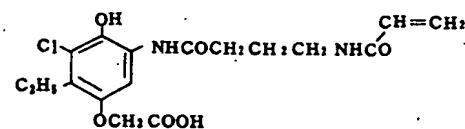
(11)



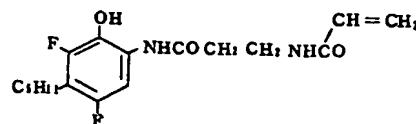
(8)



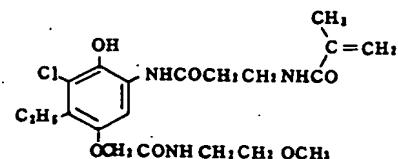
(12)



(9)



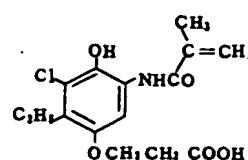
(13)

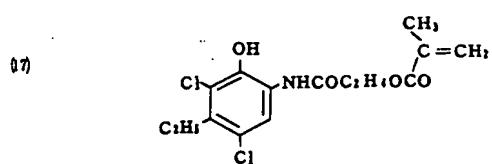
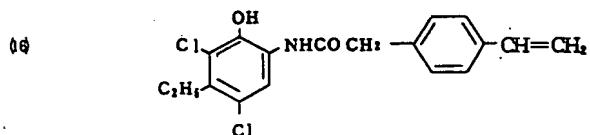
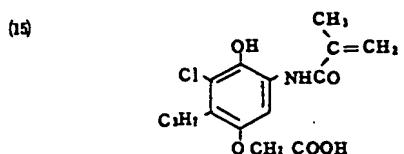


(10)



(14)





上記本発明のカブラーモノマーの代表的合成例を以下に示す。

#### 合成例 1.

##### 例示カブラーモノマー(3)の合成

ノール 2.0.4 g (0.1モル)を用いた以外は合成例1と同様にして例示カブラーモノマー(1)を1.5.8 g得た。収率は57%であつた。

融点 172~176°C

元素分析値 (C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>2</sub>)

理論値 C: 52.78% H: 4.48% N: 4.86%

実測値 C: 52.85% H: 4.49% N: 4.95%

#### 合成例 2.

##### 例示カブラーモノマー(1)の合成

2.4-ジクロロ-5-エチル-6-アミノフェノール 1.0.7 g (0.09モル)とニトロベンゼン 3mlを含むジオキサン溶液 250 mlに炭酸水素ナトリウム 9 gを添加した。氷冷下で搅拌を続ければメタクリル酸クロライド 1.0.4 g (0.1モル)を発熱を抑制しながら滴下する。滴下終了後さらに1時間搅拌を続けた後に50°Cまで加熱し、その温度を1時間保持してから室温まで冷却した。このジオキサン反応液を水28mlに注ぎ析出してくる沈殿を沪別し、氷冷したメタノールで洗浄を行つた。更に得られた粗結晶をイソブロボノールで再結晶を行うことにより例示カブラーモノマー(3)を1.4.7 g得た。収率は51.2%であつた。

融点 185~192°C

元素分析値 (C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>2</sub>)

理論値 C: 54.18% H: 5.25% N: 4.86%

実測値 C: 54.42% H: 5.81% N: 4.72%

#### 合成例 3.

##### 例示カブラーモノマー(1)の合成

2.4-ジクロロ-5-エチル-6-アミノフェ

次いで上記方法により得られたメタクリロイル-アーチミノ酪酸 1.0.1 g (1モル)を酢酸エチル 28mlに加え、2.5-ジクロロ-3-エチル-6-アミノフェノールの塩酸塩 8.5 g (0.42モル)とビリジン 8.40 ml (8モル)を搅拌溶解し、氷冷した。この酢酸エチル溶液に塩化チオニル 6.0 ml (0.88モル)を滴下した。反応終了後反応液に水600mlを加えた後に酢酸エチルで抽出し、抽出液を濃縮後アセトニトリルを加えて析出した結晶を沪別後アセトニトリルで再結晶することにより例示カブラーモノマー(8)を7.0.9 g得た。収率は47%であつた。

融点 120~125°C

元素分析値 (C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>2</sub>)

理論値 C: 58.49% H: 5.61% N: 7.80%

実測値 C: 58.62% H: 5.70% N: 7.88%

#### 合成例 4.

##### 例示カブラーモノマー(6)の合成

水酸化ナトリウム 6.0 g (1.5モル)を含む水溶液 400 mlにグリシン 11.2.5 g (1.5モル)

#### 合成例 8.

##### 例示カブラーモノマー(8)の合成

水酸化ナトリウム 6.0 g (1.5モル)を含む水溶液 400 mlにアーチミノ酪酸 1.6.0.5 g (1.5モル)とニトロベンゼン 3mlを搅拌しながら溶解し、氷冷後メタクリル酸クロライド 1.7.2 g (1.85モル)と水酸化ナトリウム 7.2 g (1.8モル)を含む水溶液 200 mlと同時に滴下した。反応終了後、反応液にアセトニトリル 600 mlを加え、次に濃塩酸 1.20 mlを加え酸性にした後にアセトニトリルで抽出した。アセトニトリル溶液を濃縮し、油状のメタクリロイル-アーチミノ酪酸 2.8 7.0 gを得た。

とニトロベンゼン 8 ml を攪拌しながら溶解し、冰冷後メタクリル酸クロライド 172 g (1.85 モル) と水酸化ナトリウム 72 g (1.8 モル) を含む水溶液 200 ml を同時に滴下した。反応終了後、反応液にアセトニトリル 600 ml を加え、次に濃塩酸 120 ml を加え酸性にした後にアセトニトリルで抽出した。アセトニトリル溶液を濃縮し N-メタクリロイルグリシン 90 g を得た。

次いで上記方法により得られた N-メタクリロイルグリシン 71 g (0.5 モル) を用いた以外は合成例 8 と同様にして例示カプラーモノマー (6) を 89 g 得た。収率は 58 % であつた。

融点 178~185°C

元素分析値 (C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>C<sub>11</sub>)

理論値 C: 50.78% H: 4.87% N: 8.46%

実験値 C: 50.68% H: 4.92% N: 8.42%

本発明に係るシアン色素形成性ポリマー・カプラーは、前記一般式 [1] で表わされる単量体からなる繰返し単位のみからなる所謂ホモポリマーであつても、他の共重合し得るコモノマーの 1 種以上

とからなるコポリマーであつてもよく、好ましくはコポリマーである。このコポリマーは、より好ましくは、前記一般式 [1] で示される単量体からなる繰返し単位が、重量比で全体の 5~8.5 重量% 含まれる場合であり、さらに好ましくは 1.5~7.5 重量% である。

本発明に係るカプラーモノマーも含めて、一般的にポリマーカプラーとして、共重合体を形成するためには用いられるコモノマーとしては、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、ビニルエステル類、オレフィン類、ステレン類、クロトン酸エステル類、マレイン酸ジエステル類、フマル酸ジエステル類等が挙げられる。

これらのコモノマーについて更に具体的に示すと、アクリル酸エステルとしては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ヨーブロビルアクリレート、イソブロビルアクリレート、ヨーブチルアクリレート、イソブチルアクリレート、sec-ブチルアクリレート、tert-ブチルアクリレート、アミルアクリレート、ヘキシルアクリレート、

ロモー-2-メトキシエチルアクリレート、1,1-ジクロロー-2-エトキシエチルアクリレート等が挙げられる。

メタクリル酸エステルの例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ヨーブロビルメタクリレート、イソブロビルメタクリレート、ヨーブチルメタクリレート、イソブチルメタクリレート、sec-ブチルメタクリレート、tert-ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、クロロベンジルメタクリレート、オクチルメタクリレート、スルホプロビルメタクリレート、N-エチル-N-フェニルアミノエチルメタクリレート、2-(8-フェニルプロピルオキシ)エチルメタクリレート、ジメチルアミノフェノキシエチルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、フェニルメタクリレート、クレジルメタクリレート、ナフチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレ

2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、tert-オクチルアクリレート、2-クロロエチルアクリレート、2-ブロモエチルアクリレート、4-クロロブチルアクリレート、シアノエチルアクリレート、2-アセトキシエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、2-クロロシクロヘキシルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェニルアクリレート、5-ヒドロキシベンチルアクリレート、2,2-ジメチル-3-ヒドロキシプロビルアクリレート、2-メトキシエチルアクリレート、3-メトキシブチルアクリレート、2-エトキシエチルアクリレート、2-isoo-ブロボキシアクリレート、2-ブトキシエチルアクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)エチルアクリレート、2-(2-ブトキシエトキシ)エチルアクリレート、9-メトキシポリエチレンクリコールアクリレート(付加モル数 n = 9)、1-ブ

ート、2-ヒドロキシブチルメタクリレート、トリエレングリコールモノメタクリレート、ジブロビレングリコールモノメタクリレート、2-メトキシエチルメタクリレート、3-メトキシブチルメタクリレート、2-アセトキシエチルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、2-isoo-ブロボキシエチルメタクリレート、2-ブトキシエチルメタクリレート、2-(2-メトキシエトキシ)エチルメタクリレート、2-(2-エトキシエトキシ)エチルメタクリレート、2-(2-ブトキシエトキシ)エチルメタクリレート、0-メトキシポリエレングリコールメタクリレート(付加モル数n=6)、アリルメタクリレート、メタクリル酸ジメチルアミノエチルメチルクロライド塩などを挙げることができる。

ビニルエステル類の例としては、ビニルアセテート、ビニルプロピオネート、ビニルブチレート、ビニルイソブチレート、ビニルカブロエート、ビニルクロロアセテート、ビニルメトキシアセテー

ト、ビニルフェニルアセテート、安息香酸ビニル、サリチル酸ビニルなどが挙げられる。

またオレフィン類の例としては、ジシクロベントジエン、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、イソブレン、クロロブレン、ブタジエン、2,3-ジメチルブタジエン等を挙げることができる。

ステレン類としては、例えば、ステレン、メチルステレン、ジメチルステレン、トリメチルステレン、エチルステレン、イソプロピルステレン、クロルメチルステレン、メトキシステレン、アセトキシステレン、クロルステレン、ジクロルステレン、プロムステレン、ビニル安息香酸メチルエステルなどが挙げられる。

クロトン酸エステルの例としては、クロトン酸ブチル、クロトン酸ヘキシルなどが挙げられる。

またイタコン酸ジエステル類としては、例えば、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、イタコン酸ジブチルなどが挙げられる。

マレイン酸ジエステル類としては、例えば、マ

レイン酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、マレイン酸ジブチルなどが挙げられる。

フマル酸ジエステル類としては、例えば、フマル酸ジエチル、フマル酸ジメチル、フマル酸ジブチルなどが挙げられる。

その他のコモノマーの例としては、次のものが挙げられる。

アクリルアミド類、例えば、アクリルアミド、メチルアクリルアミド、エチルアクリルアミド、プロピルアクリルアミド、ブチルアクリルアミド、tert-ブチルアクリルアミド、シクロヘキシルアクリルアミド、ベンジルアクリルアミド、ヒドロキシメチルアクリルアミド、メトキシエチルアクリルアミド、ジメチルアミノエチルアクリルアミド、フェニルアクリルアミド、ジメチルアクリルアミド、ジエチルアクリルアミド、2-アセトキシエチルアクリルアミドなど。

アリル化合物、例えば、酢酸アリル、カブロン酸アリル、ラウリン酸アリル、安息香酸アリルな

ど。

ビニルエーテル類、例えば、メチルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、ジメチルアミノエチルビニルエーテルなど。

ビニルケトン類、例えば、メチルビニルケトン、フェニルビニルケトン、メトキシエチルビニルケトンなど。

ビニル異環化合物、例えば、ビニルビリジン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルオキサゾリドン、N-ビニルトリアゾール、N-ビニルピロリドンなど。

グリシジルエステル類、例えば、グリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなど。

不飽和ニトリル類、例えば、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなど。

多官能性モノマー、例えば、ジビニルベンゼン、メチレンビスアクリルアミド、エチレングリコルジメタクリレートなど。

更に、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、

マレイン酸、イタコン酸モノアルキル、例えば、イタコン酸モノメチル、イタコン酸モノエチル、イタコン酸モノブチルなど；マレイン酸モノアルキル、例えば、マレイン酸モノメチル、マレイン酸モノエチル、マレイン酸モノブチルなど；シラコン酸、ステレンスルホン酸、ビニルベンジルスルホン酸、ビニルスルホン酸、アクリロイルオキシアルキルスルホン酸、例えは、アクリロイルオキシメチルスルホン酸、アクリロイルオキシエチルスルホン酸、アクリロイルオキシプロピルスルホン酸など；メタクリロイルオキシアルキルスルホン酸、例えは、メタクリロイルオキシメチルスルホン酸、メタクリロイルオキシエチルスルホン酸、メタクリロイルオキシプロピルスルホン酸など；アクリルアミドアルキルスルホン酸、例えは、2-アクリルアミド-2-メチルエタンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸など；メタクリルアミドアルキルスルホン酸、例えは、2-メタクリルアミド-

2-メチルエタンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、2-メタクリルアミド-2-メチルブタンスルホン酸など；アクリロイルオキシアルキルホスフェート、例えは、アクリロイルオキシエチルホスフェート、3-アクリロイルオキシプロピル-2-ホスフェートなど；メタクリロイルオキシアルキルホスフェート、例えは、メタクリロイルオキシエチルホスフェート、3-メタクリロイルオキシプロピル-2-ホスフェートなど；親水基を2ヶ有する3-アリロキシ-2-ヒドロキシプロパンスルホン酸ナトリウムなどが挙げられる。これらの酸はアルカリ金属（例えは、Na、Kなど）またはアンモニウムイオンの塩であつてもよい。さらにその他のコモノマーとしては、米国特許第8,459,790号、同第8,488,708号、同第8,554,987号、同第4,215,195号、同第4,247,678号、特開昭57-205785号公報明細書等に記載されている架橋性モノマーを用いることができる。このような架橋性モノマーの例としては、

具体的にはN-(2-アセトアセトキシエチル)アクリルアミド、N-(2-(2-アセトアセトキシエトキシ)エチル)アクリルアミド等を挙げることができる。

#### 以下余白

本発明に係るシアン色素形成性ポリマーカプラーは、乳化重合法または溶液重合法により重合することができる。乳化重合法については、米国特許第4,080,211号、同第3,370,952号に、また親油性ポリマーカプラーをゼラチン水溶液中にラテックスの形で分散する方法については米国特許第3,451,820号に記載されている方法を用いることができる。

これらの方はホモポリマーの形成およびコポリマーの形成にも応用でき、後者の場合、コモノマーは液体コモノマーであるとよく、乳化重合の場合には常態で固定单量体のための浴媒としても作用する。

乳化重合法において用いられる乳化剤としては、界面活性剤、高分子保護コロイドおよび共重合乳化剤が挙げられる。界面活性剤としては、当該分野において公知のアニオン活性剤、ノニオン活性剤、カチオン活性剤及び両性活性剤が挙げられる。アニオン活性剤の例としては、石ケン類、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム、ラウリル硫酸

ナトリウム、ジオクチルスルホコハク酸ナトリウム、ノニオン活性剤の硫酸塩が挙げられる。ノニオン活性剤の例としては、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンステアリン酸エステル、ポリオキシエチレンソルビタンモノラウリル酸エステル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンブロック共重合体等が挙げられる。またカチオン活性剤の例としては、アルキルビリジウム塩、第3アミン類等が挙げられる。また両性活性剤の例としては、ジメチルアルキルベタイン類、アルキルグリシン類等が挙げられる。また高分子保護コロイドとしてはポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース等が挙げられる。これらの保護コロイドは、単独で乳化剤として用いてもよく、また他の界面活性剤と組み合せて用いてもよい。これらの活性剤の種類およびその作用については、Belgische Chemische Industrie、28, 16~20(1963)に記載されている。

溶液重合法等によつて合成された親油性ポリマ

えば、メタノール、エタノール、イソブロパノール、ヒープタノールなど)、アセトン、メチルエチルケトン、テトラヒドロフラン、ジオキサン、酢酸エチル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、塩化メチレン等を挙げることができ、これらの溶媒は2種以上混合して使用してもよい。

重合温度は、重合開始剤の種類、使用する溶媒の種類などを考慮して決定する必要があるが、通常は30~120℃の範囲である。

本発明のシアン色素形成性ポリマーの乳化重合法および溶液重合法に用いられる重合開始剤としては、以下に示すものが挙げられる。

乳化重合法に用いられる水溶性重合開始剤としては、例えば過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム、過硫酸ナトリウム等の過硫酸塩類、4,4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸ナトリウム、2,2'-アゾビス(2-アミジノプロパン)塩酸塩等の水溶性アゾ化合物、過酸化水素を用いることができる。

また、溶液重合法に用いられる親油性重合開始

ー カプラーをゼラチン水溶液中にラテックスの形で分散するには、まず親油性ポリマー-カプラーを有機溶媒中に溶かしたのち、これをゼラチン水溶液中に分散剤の助けをかりて、超音波、コロイドミル等によりラテックス状に分散する。親油性ポリマー-カプラーをゼラチン水溶液中にラテックスの形で分散する方法については米国特許第3,451,820号に記載されている。親油性ポリマー-カプラーを溶解する有機溶媒としては、エステル類、例えば、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル等、アルコール類、ケトン類、ハロゲン化炭化水素、エーテル類等を用いることができる。またこれらの有機溶媒は、単独で又は2種以上を組み合せて用いることができる。

本発明のシアン色素形成性ポリマー-カプラーを製造するにあたつて重合に用いる溶媒としては、单量体および生成するポリマー-カプラーの良溶媒であり、重合開始剤とも反応することなく、ラジカルに対する連鎖移動定数の小さなものが望ましい。具体的には、水、トルエン、アルコール(例

剂としては、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、2,2'-アゾビス-(2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビス(4-メトキシ-2,4-ジメチルバレロニトリル)、2,2'-アゾビスイソブチロニメチル、1,1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)、4,4'-アゾビス-4-シアノ吉草酸等の親油性アゾ化合物、ベンゾイルバーオキサイド、ラクリルバーオキサイド、クロロベンジルバーオキサイド、ジイソブロピルバーオキシジカルボネート、ジヒープチルバーオキサイド等の親油性過酸化物等を挙げることができる。これらのうち、好ましくは、ベンゾイルバーオキサイド、クロロベンジルバーオキサイド、ラクリルバーオキサイド等である。

これらの重合開始剤は、乳化重合法および溶液重合法において、モノマー全量に対して0.01~1.0重量%の範囲、好ましくは0.1~5重量%の範囲で含有せしめることができる。

次に本発明に係るシアン色素形成性ポリマー-カプラーの製造について、以下に具体的に示すが、

本発明はこれらに限定されない。

### シアン色素形成性ポリマーカブラーの合成 製造例(1)

例示カブラーモノマー(1)、メタクリルアミドおよびニーブチルアクリレートからなる親油性ポリマーカブラーラテックスの製造

例示カブラー(1)のカブラーモノマー15g、メタクリアミド5g、ニーブチル、アクリレート15gを300mlのジオキサンに添加して窒素ガスを通気しながら攪拌下85℃まで加熱した後、ジオキサン10mlに溶解した2,2'-アゾビスイソブロニトリル0.60gを加えたのちに5時間加熱を続け、室温まで冷却して反応を終了した。

次にこの反応生成物を飽和食塩水1.8lに注ぎ、析出する固体を沪取し、水で十分に洗浄した。この反応生成物を減圧下で加熱乾燥することによりポリマーカブラー28.7gを得た。このポリマーカブラーは元素分析より単量体カブラーの含有率が49.2%であつた。

次に下記(イ)および(ロ)の2種類の溶液を

ノール500mlに添加して窒素ガスを通気しながら攪拌下沸点まで加熱した後、イソプロパノール10mlに溶解したアゾビスイソブチロニトリル0.54gを加え重合を開始した。6時間反応した後に室温まで冷却し、飽和食塩水2.5lに注ぎ析出する固体を沪取し水で充分に洗浄した。この反応生成物を減圧下で加熱乾燥することによりポリマーカブラーを18.7g得た。このポリマーカブラーは元素分析により単量体カブラーの含有率が50.4%であつた。

次いで、製造例(1)のポリマーカブラーと同様に処理してポリマーカブラーラテックス(B)を得た。

### 製造例(3)

例示カブラー(1)、アクリル酸およびメチルアクリレートからなる親水性ポリマーカブラーラテックスの合成

窒素ガス置換された蒸留水190mlにオレオイルメチルタウライド(ダイヤポンT:日本油脂株式会社製)10%水溶液4mlをメスビペットで加

調整した。

### 溶液(イ)

ゼラチンの5重量%水溶液(pH5.7、35℃)300gを32℃に加温し、ラウリル硫酸ナトリウムの10重量%水溶液10mlを加えて調整した。

### 溶液(ロ)

上記ポリマーカブラー20gを38℃において酢酸エチル10.0mlに溶解して調整した。

次に溶液(ロ)を高速で攪拌中の防爆混合機に入れ、この中に溶液(イ)を急速に添加したのちに1分間混合機を停止し減圧にて酢酸エチルを除去した。このようにしてポリマーカブラーを希ゼラチン溶液中に分散しポリマーカブラーのラテックス(A)を得た。

### 製造例(2)

例示カブラーモノマー(1)、メタクリル酸およびメチルアクリレートからなる親油性ポリマーカブラーラテックスの製造

例示カブラーモノマー(2)10g、メタクリル酸4g、メチルアクリレート6gをイソプロパ

ノール500mlに添加して窒素ガスを通気しながら攪拌下沸点まで加熱した後、イソプロパノール10mlに溶解したアゾビスイソブチロニトリル0.54gを加え重合を開始した。6時間反応した後に室温まで冷却し、飽和食塩水2.5lに注ぎ析出する固体を沪取し水で充分に洗浄した。この反応生成物を減圧下で加熱乾燥することによりポリマーカブラーを18.7g得た。このポリマーカブラーは元素分析により単量体カブラーの含有率が50.4%であつた。

次いで、製造例(1)のポリマーカブラーと同様に処理してポリマーカブラーラテックス(B)を得た。

製造例(3)

例示カブラー(1)、アクリル酸およびメチルアクリレートからなる親水性ポリマーカブラーラテックスの合成

窒素ガス置換された蒸留水190mlにオレオイルメチルタウライド(ダイヤポンT:日本油脂株式会社製)10%水溶液4mlをメスビペットで加

える。内温を80℃、メカニカル攪拌装置により230rpmで攪拌する。脱氣水5mlに溶解した過硫酸カリウム4.0gを一度に加える。過硫酸カリウム添加後、1分後からエタノール100mlに加熱溶解し、例示カブラー(1)20g、アクリル酸7g、メチルアクリレート13gをカブラーモノマーの析出が起らぬよう40~50分かけて保温滴下ロートを用いて滴下する。モノマー滴下後、3時間30分、80℃加熱攪拌条件下にて反応を続ける。次いで油浴を90~95℃にあげ、未反応のメチルアクリレート、エタノールを水と共に留去管より除去する。反応後、1N水酸化ナトリウム水溶液でpHを6.0に調整後、分画分子量 $2 \times 10^4$ のフィルター(東洋ウルトラフィルターUP-20)を用いて限外汎過による濃縮を行ない固形分濃度7.4重量%のポリマーカブラーのラテックス(A')を得た。

また、電子顕微鏡による観察により得られたラテックス粒子の粒径は0.053μm、標準偏差0.003μm(粒子数200個)と微粒子で、かつ

单分散のラテックス粒子系であることが確認された。元素分析よりポリマー中のカブラーモノマー含有率は 5.0.2 重量% であった。

## 製造例(4)～(20)

下記第1表に記載されたカブラーモノマーおよびコモノマーを用いて溶液重合法(前記製造例(1)および(2)に準ずる。)によりポリマーカブラーのラテックスを製造した。

## 製造例(21)～(34)

下記第2表に記載されたカブラーモノマーおよびコモノマーを用いて乳化重合法(前記製造例(3)に準ずる。)によりポリマーカブラーラテックスを製造した。

以下余白

第 1 表

製造例	重合法	ラテックス名	ポリマー カブラー				重合体中のカブラー 含有率(重量%)
			カブラーモノマー 例示No	使用量(g)	コモノマー 名称	使用量(g)	
4	溶液重合	C	1	1.0	MA AA	7 3	5.0.6
5	'	D	2	1.5	BA AA	1.2 6	4.5.1
6	'	E	3	1.0	EA MAA	3 2	6.7.2
7	'	F	4	1.0	BA	1.2	4.5.1
8	'	G	5	5	EA AM	8 2	3.4.1
9	'	H	6	1.0	BA AA	7 3	5.1.1
10	'	I	6	1.0	BA	1.0	5.0.8
11	'	J	7	1.0	MA AA	7 3	5.0.2
12	'	K	8	1.0	BA MA	4 2	6.2.9
13	'	L	8	1.0	BA AA	1.0 5	4.0.7
14	'	M	9	1.0	BA MAM	9 1	4.9.8
15	'	N	10	1.5	EA MAA	8 2	4.0.3
16	'	O	11	5	BA AA	4 1	5.1.1
17	'	P	12	1.0	MMA AA	4 2	3.7.9
18	'	Q	13	5	MA AA	6 4	6.3.8
19	'	R	14	5	BA EA	4 1	5.1.0
20	'	S	15	1.0	BA MMA MAA	5 2 3	5.0.8

第2表

製造例	重合法	ラテックス名	ポリマー・カプラー				複合体中のカプラー含有率(重量%)
			カプラーモノマー 例示No.	使用量(g)	コモノマー 名 称	使用量(g)	
21	乳化重合	B'	2	10	BA AA	8 2	49.6
22	'	C'	3	10	MA AMPS	3 3	38.2
23	'	D'	4	10	EA MAA	5 3	56.0
24	'	E'	5	10	BA MAA	8 2	49.3
25	'	F'	6	10	BA MA	7 3	50.1
26	'	G'	7	10	BA AMPS	8 2	49.6
27	'	H'	8	15	EA AA	3 2	67.1
28	'	I'	9	10	MA AM	10 2	46.7
29	'	J'	10	10	BA MAA	8 3	47.2
30	'	K'	11	1.5	PA AA	8 2	60.5
31	'	L'	12	5	MA EA	4 2	46.1
32	'	M'	13	10	EA AM	7 3	51.2
33	'	N'	14	5	BA AA	7 3	33.9
34	'	O'	15	5	MMA MA	4 4	39.2

但し、第1表および第2表中のコモノマーの略記号は以下の通りである。

MMA：メチルメタクリレート

MA：メチルアクリレート

EA：エチルアクリレート

PA：n-ブロピルアクリレート

BA：n-ブチルアクリレート

AA：アクリル酸

MAA：メタクリル酸

AM：アクリルアミド

MAM：メタクリルアミド

AMPS：2-アクリルアミド-2-メチルブロバンスルホン酸ナトリウム

本発明に用いられるシアソ色素形成性ポリマー・カプラーは写真構成層に含有せしめられ通常、写真構成層のうちハロゲン化銀を有する少なくとも一つのハロゲン化銀感光性層に添加され、一般的には赤感性ハロゲン化銀感光性層に添加されるものであるが、色再現性改良等の目的に応じて、緑感性あるいは青感性層等の他の感色性を有するハ

ロゲン化銀感光性層に添加されてもかまわない。

さらには、発色現像主剤の硬化体の層間移動を考慮して、ハロゲン化銀感光性層に隣接して写真構成層を形成する非感光性層に添加されてもよい。

本明細書において用いられる写真構成層は、上述したように、ハロゲン化銀を含有する感光性層と中間層等の非感光性層の両者を含むものである。また感光性層は、感色性が実質的に同一であり感光度が異なる複数のハロゲン化銀乳剤層から構成されていてもよい。さらにこれら複数のハロゲン化銀乳剤層は、その間に非感光性の親水性コロイド層を有していてもよい。

本発明のシアソ色素形成性ポリマー・カプラーラテックスは、単独であるいは2種以上を混合して使用でき、また2種以上を共重合して使用することもできる。

本発明のシアソ色素形成性ポリマー・カプラーラテックスは、英國特許995,363号、同995,364号、同1,104,658号、米国特許3,515,557号、同3,451,820号、

同4,215,195号、同2,870,012号、  
同4,080,211号、同3,926,436号、特開昭52-153,737号、同58-179,838号、同52-211,756号、同59-40,643号、同59-65,884号に記載されたシアノポリマー・カブラー・ラテックスと併用することもできる。

また、本発明のシアノ色素形成性ポリマー・カブラー・ラテックスに疎水性シアノカブラーと併用することができる。併用し得る疎水性シアノカブラーとしては、例えば、米国特許2,369,929号、同2,434,272号、同2,474,293号、同2,521,908号、同2,895,826号、同3,034,892号、同3,311,476号、同3,458,315号、同3,476,563号、同3,583,971号、同3,591,383号、同3,767,411号、同4,004,929号、西独特許出願(OLS)2,414,830号、同2,454,329号、特開昭48-59,838号、同51-26,034号、同48-5,055号、

同51-146,828号、同52-69,624号、同52-90,932号、記載のものである。

また、本発明のシアノ色素形成性ポリマー・カブラーにカラードカブラーと併用できる。併用し得るカラードカブラーとしては、例えば、米国特許2,521,908号、同3,034,892号、特公昭44-2016号、同38-22335号、同42-11304号、同44-32461号、特開昭51-26034号、同52-42121号、西独特許出願(OLS)2,418,959号に記載のものを使用できる。

本発明のシアノ色素形成性ポリマー・カブラーを含有する感光材料においては、現像主葉の酸化体より形成される染料の色調を整えるために、水とは混和しない高沸点有機溶媒を併用してもよく、その添加量はポリマー・カブラー・ラテックス1gあたり1cc以下が好ましく、更に好ましくは、0.5cc以下であり、全く添加しなくてもよい。

本発明のシアノ色素形成性ポリマー・カブラーを含有する感光材料において併用し得る高沸点有機

溶媒としては、例えば、米国特許2,322,027号、同2,533,514号、同2,835,579号、同3,287,134号、同3,936,303号、同2,353,262号、同2,852,383号、同3,554,755号、同3,676,137号、同3,676,142号、同3,700,454号、同3,748,141号、同3,837,863号、特公昭46-23233号、特開昭47-1031号、同51-27921号、同51-27922号、同51-26035号、同51-26036号、同53-1521号等に記載されており、具体的には、シブチルフタレート、シオクチルフタレート、シフェニルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクロレジルホスフェート、シオクチルブチルホスフェート、ジエチルラクリルアミド、シブトキシエチルサクシネット、シオクチルアゼレート、トリメシン酸トリブチル、安息香酸オクチル、アセチルクエン酸トリブチルなどを挙げられる。

本発明の感光材料には疎水性コロイド層に紫外

線吸収剤を含有させることができ、例えば、米国特許3,533,794号記載のベンゾトリアゾール化合物、米国特許3,314,794号、同3,352,681号に記載の4-チアソリドン化合物、特開昭46-2784号記載のベンゾフェノン化合物、米国特許3,705,805号記載のケイヒ酸エステル化合物、米国特許3,499,762号記載のベンゾオキサゾール化合物、α-ナフトール化合物、ブタジエン化合物などがある。

本発明のシアノ色素形成性ポリマー・シアノカブラーは単独で、あるいは2種以上を併用することができる。

本発明のシアノ色素形成性ポリマー・カブラーをラテックスにする場合には種々の添加剤を含浸させることができ、例えばResearch Disclosure 18815、特開昭56-5543号、同56-81835号に記載されている。含浸とは疎水性物質がポリマー・ラテックス粒子の表面に吸着および/または内部に含まれる状態をいい、その含浸方法としては例えば、米国特許2,772,163号、

同4,199,363号、Research Disclosure

15930、特開昭54-32552号、同54-107941号、同54-110247号に述べられている。これらの方法によつて含浸されうる写真用疎水性物質とは例えばカラーカブラー、競争カブラー、現像剤、現像剤ブレカーサー、現像抑制剤、現像抑制剤ブレカーサー、紫外線吸収剤、染料、染料放出剤、現像促進剤、酸化防止剤、螢光増白剤、褪色防止剤などがある。尚、紫外線吸収剤としては、例えばベンゾトリアゾール化合物、4-チアソリドン化合物、ベンゾフェノン化合物、ケイヒ酸エステル化合物、ブタジエン化合物、ベンゾオキサゾール化合物、 $\alpha$ -ナフトール化合物などがある。

本発明に用いいるシアン色素形成性ポリマーカブラーの添加量は、前記写真構成層のうち感光性層に添加される場合は、カブラーモノマー換算でハロゲン化銀1モル当り、0.005~1モル、好ましくは0.01~0.5モルの範囲であり、前記隣接する非感光性層に添加される場合は、ハロゲン化

銀1モル当り、0.2モル以下、好ましくは $1 \times 10^{-6}$ ~0.1モルの範囲である。

これらのハロゲン化銀粒子は、粗粒のものでも微粒のものでもよく、粒径の分布は狭くても広くてもよい。また、これらのハロゲン化銀粒子の結晶は、正常晶、双晶でもよく、[100]面と[111]面の比率は任意のものが使用できる。更に、これらのハロゲン化銀粒子の結晶構造は、内部から外部まで均一なものであつても、内部と外部が異質の層状構造をしたものであつてもよい。また、これらのハロゲン化銀は潜像を主として表面に形成する型のものでも、粒子内部に形成する型のものでもよい。これらのハロゲン化銀粒子は当業界において慣用されている公知の方法によつて調整することができる。

本発明において用いられるハロゲン化銀乳剤は可溶性塩類を除去するのが好ましいが、未除去のものも使用できる。また、別々に調整した2種以上のハロゲン化銀乳剤を混合して使用することもできる。

本発明に係るハロゲン化銀乳剤層のバインダーとしては、従来知られたものが用いられ、例えはゼラチン、フェニルカルバミル化ゼラチン、アシリ化ゼラチン、フタル化ゼラチン等のゼラチン誘導体等、ポリビニルアルコール、ポリビニルビロリドン、ポリアクリル酸アミド等の高分子非電解質、アルギン酸塩、ポリアクリル酸塩等の酸性高分子物質、ホフマン転位反応によつて処理したポリアクリルアミド、アクリル酸とN-ビニルイミダゾールの共重合物等の高分子両性電解質、米国特許4,215,195号に記載の架橋性ポリマー等が挙げられる。又分散された疎水性高分子物質、例えはポリアクリル酸ブチルエステル、ポリアクリル酸エチルエステル等のラテックスを含んでいてよい。これらのバインダーは必要に応じて2つ以上の相溶性混合物として使用することができる。

上述のハロゲン化銀粒子をバインダー液中に分散せしめたハロゲン化銀写真乳剤は、化学増感剤により増感することができる。本発明において有

利に併用して使用できる化学増感剤は、貴金属増感剤、硫黄増感剤、セレン増感剤及び還元増感剤の4種に大別される。

貴金属増感剤としては、金化合物およびルテニウム、ロジウム、パラジウム、イリジウム、白金などの化合物を用いることができる。

なお、金化合物を使用するときには更にアンモニウムチオシアネート、ナトリウムチオシアネートを併用することができる。

硫黄増感剤としては、活性ゼラチンのほか、硫黄化合物を用いることができる。

セレン増感剤としては、活性及び不活性セレン化合物を用いることができる。

還元増感剤には、第1スズ塩、ポリアミン、ビスアルキルアミノスルファイト、シラン化合物、イミノアミノメタンスルファン酸、ヒドラジニウム塩、ヒドラシン誘導体がある。

さらに又、このハロゲン化銀は所望の波長域に光学的に増感することができ、例えはモノメチル色素、トリメチル色素等のシアニン色素あるいは

メロシアニン色素等の光学増感剤で単独あるいは併用して光学的に増感することができる。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料には、前述した添加剤以外に安定剤、現像促進剤、被膜剤、界面活性剤、汚染防止剤、潤滑剤、紫外線吸収剤、ホルムアルデヒドガスによる写真性記劣化を防止するための特公昭46-34675号、同45-13753号、同48-38418号、同51-23908号、特開昭48-53725号、同58-10738号、同58-79248号等に記載のホルマリンスカベンジヤーその他写真感光材料に有用な各種の添加剤が用いられる。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料はハロゲン化銀乳剤層の他に保護層、中间層、フィルター層、ハレーション防止層、バッキング層等の補助層を適宜設けることができる。

支持体としてはプラスチックフィルム、プラスチックラミネート紙、パライタ紙、合成紙等從来知られたものを写真感光材料の使用目的に応じて適宜選択すればよい。これらの支持体は一般に写

真乳剤層との接着を強化するために下引加工が施される。

かくして構成された本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、感光した後、発色現像するために種々の写真処理方法が用いられる。本発明に用いられる好ましい発色現像液は、芳香族第I級アミン系発色現像主薬を主成分とするものである。この発色現像主薬の具体例としては、p-フェニレンジアミン系のものが代表的であり、例えばジエチル-p-フェニレンジアミン塩酸塩、モノメチル-p-フェニレンジアミン塩酸塩、ジメチル-p-フェニレンジアミン塩酸塩、2-アミノ-5-ジエチルアミノトルエン塩酸塩、2-アミノ-5-(N-エチル-N-ドデシルアミノ)トルエン、2-アミノ-5-(N-エチル-N-β-メタンスルホニアミドエチル)アミノトルエン塩酸塩、4-(N-エチル-N-β-メタンスルホニアミドエチルアミノ)アニリン、4-(N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアミノ)アニリン、2-アミノ-5-(N-エチル-β-メト

キシエチル)アミノトルエン等が挙げられる。これらの発色現像主薬は単独あるいは2種以上を併用して、また必要に応じて白黒現像主薬、例えばハイドロキノン、フェニドン等と併用して用いられる。更に発色現像液は、一般にアルカリ剤、例えば水酸化ナトリウム、水酸化アンモニウム、炭酸ナトリウム、亜硫酸ナトリウム等を含み、更に種々の添加剤、例えばハロゲン化アルカリ金属、例えば臭化カリウム、あるいは現像調節剤、例えばシトラシン酸等を含有しても良い。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料は、親水性コロイド層中に、前記の発色現像主薬を、発色現像主薬そのものとして、あるいは、そのブレカーサーとして含有していてもよい。発色現像主薬ブレカーサーは、アルカリ性条件下、発色現像主薬を生成しうる化合物であり、芳香族アルデヒド誘導体とのシツフベース型ブレカーサー、多価金属イオン錯体ブレカーサー、フタル酸イミド誘導体ブレカーサー、リン酸アミド誘導体ブレカーサー、シユガーアミン反応物ブレカーサー、ウ

レタン型ブレカーサーが挙げられる。これら芳香族第I級アミン発色現像主薬のブレカーサーは、例えば米国特許3,342,599号、同第2,507,114号、同第2,695,234号、同第3,719,492号、英國特許第803,783号明細書、特開昭53-135628号、同54-79035号の各公報、リサーチ・ディスクロージャー誌15159号、同12146号、同13924号に記載されている。

これらの芳香族第I級アミン発色現像主薬又はそのブレカーサーは、現像処理する際に十分な発色が得られる量を添加しておく必要がある。この量は感光材料の種類等によって大分異なるが、おむね感光性ハロゲン化銀1モル当たり0.1モルから5モルの間、好ましくは0.5モルから3モルの範囲で用いられる。これらの発色現像主薬またはそのブレカーサーは、単独でまたは、組合せて用いることもできる。これらの現像主薬またはそのブレカーサー等の添加剤を写真感光材料中に内蔵するには、水、メタノール、エタノール、アセト

ン等の適当な溶媒に溶解して加えることもでき、又、シブチルフタレート、ジオクチルフタレート、トリクロレジルホスフエート等の高沸点有機溶媒を用いた乳化分散液として加えることもでき、リサーチ・ディスクロージャー 誌 14850 号に記載されているようにラテックスポリマーに含浸させて添加することもできる。

本発明のハロゲン化銀カラー写真感光材料には通常、発色現像後に漂白および定着、または漂白定着、ならびに水洗が行なわれる。漂白剤としては、多くの化合物が用いられるが、中でも鉄(III)、コバルト(III)、錫(II)など多価金属化合物、とりわけ、これらの多価金属カチオンと有機酸の錯塩、例えば、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロ三酢酸、N-ヒドロキシエチルエチレンジアミン二酢酸のようなアミノポリカルボン酸、マロン酸、酒石酸、リンゴ酸、ジグリコール酸、ジテオグリコール酸などの金属錯塩あるいはフェリシアニ酸塩類、重クロム酸塩などが単独または適当な組合せで用いられる。

## 実施例 1

両面をポリエチレンでラミネートされた紙支持体上に次の第1層(最下層)～第6層(最上層)として第1表に示す組成を有するセラチン水溶液を順次塗布してハロゲン化銀感光材料を作製した。各層には第1表に示す化合物以外に界面活性剤、セラチンの硬膜剤を添加した。これを試料(1)とする。

試料(1)の第5層に含有されるシアソカブラー(1)およびシブチルフタレートの添加量を第4表に示す様にした以外は試料(1)と同様にして試料(2)～(10)を作製した。ただし、試料(2)～(15)の各試料では第5層に含有されるシアソ色素形成カブラー部位は試料(1)と同一になる様にして調整した。

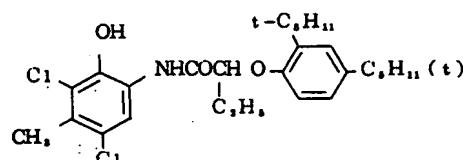
各試料について通常の方法でウエッジ露光した後に下記の現像処理を行つた。

以下余白

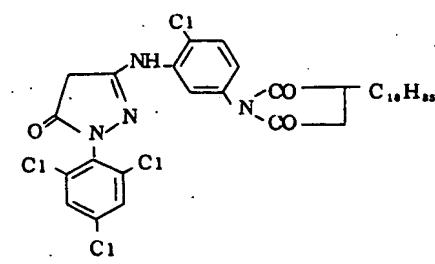
第 3 表

層構成	塗布液組成	塗布量
第6層(保護層)	セラチン	
第5層(赤感層)	シアソカブラー	420mg/m <sup>2</sup>
	シブチルフタレート	350mg/m <sup>2</sup>
第4層(中間層)	塩臭化銀(臭化銀60モル%)	340mg/m <sup>2</sup>
	紫外線吸収剤	800mg/m <sup>2</sup>
第3層(緑感層)	シブチルフタレート	300mg/m <sup>2</sup>
	マゼンタカブラー	220mg/m <sup>2</sup>
第2層(中間層)	トリクロレジルホスフエート	220mg/m <sup>2</sup>
	塩臭化銀(臭化銀60モル%)	310mg/m <sup>2</sup>
第1層(青感層)	セラチン	
	イエローカブラー	250mg/m <sup>2</sup>
	ジオクチルブチルホスフエート	120mg/m <sup>2</sup>
塩臭化銀(臭化銀70モル%)		
400mg/m <sup>2</sup>		
ポリエチレンで被覆した紙支持体		

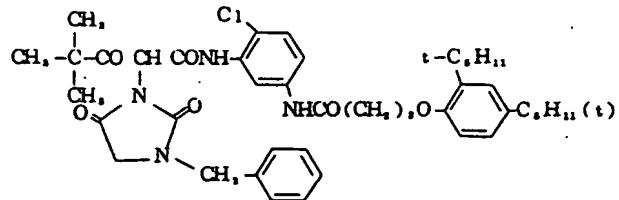
シアソカブラー(A)



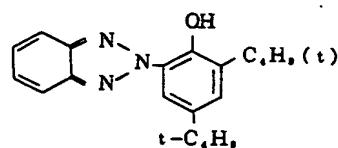
マゼンタカブラー(B)



イエローカブラー(C)



## 紫外線吸収剤



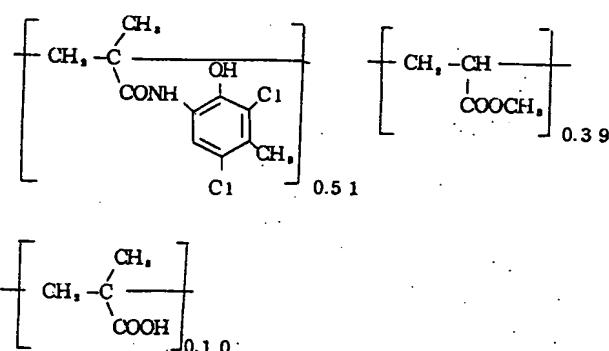
処理工程	処理温度	処理時間
発色現像	38°C	3分30秒
漂白定着	38°C	1分30秒
水洗	38°C	2分

## [発色現像液組成]

ベンジルアルコール	1.5 ml
ヘキサメタリン酸ナトリウム	2.5 g
無水亜硫酸ナトリウム	1.85 g
ホウ砂(Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> ·10H <sub>2</sub> O)	3.910 g
臭化カリウム	0.60 g
N-エチル-N-(2-(メタンスルホンアミドエチル))-3-メチル-4-アミノアニリン硫酸塩	5.0 g

水を加えて1Lに仕上げ、水酸化ナトリウムでpH 10.3に調整した。

## 比較カプラー(2)

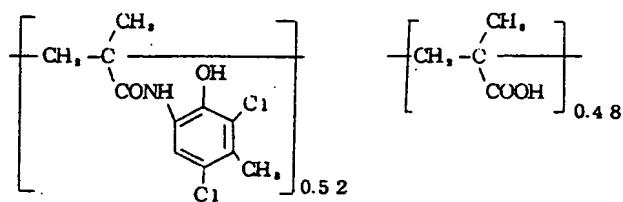


以下余白

## [漂白定着液組成]

エチレンジアミンテトラ酢酸鉄アンモニウム	61.0 g
エチレンジアミンテトラ酢酸2アンモニウム	5.0 g
チオ硫酸アンモニウム	12.45 g
メタ重亜硫酸ナトリウム	13.3 g
亜硫酸ナトリウム	2.7 g
水を加えて1Lに仕上げ、pHを5.6に調整した。	

## 比較カプラー(1)



以下余白

第4表

試料	カプラー	ジブチルフタレート <sup>1)</sup> 添加量(μ/μ)	カブリ	最高 濃度
1 比較例	シアノカプラー(A)	350	0.12	2.87
2 "	比較カプラー(1)	0	0.14	2.84
3 "	"	175	0.13	2.83
4 "	比較カプラー(2)	0	0.13	2.92
5 本発明	A	0	0.09	3.10
6 "	B	0	0.09	3.09
7 "	C	0	0.10	3.13
8 "	C	175	0.10	3.16
9 "	D	175	0.09	3.11
10 "	E	0	0.10	3.09
11 "	H	0	0.09	3.12
12 "	K	0	0.10	3.08
13 "	J	0	0.10	3.09
14 "	F'	175	0.10	3.14
15 "	H'	175	0.10	3.13

第 5 表

次に発色現像処理後の試料(1)～(15)を80°Cでほぼ乾燥条件下で4週間保存後のシアン色素画像の濃度と初期濃度とを比較した濃度低下率の測定結果を第5表に示す。また、発色現像処理後の試料(1)～(15)にキセノンフエドメータを2週間照射し、Yステインの測定を行つた。結果は試料(1)の測定値に対する改良の度合いを相対値として第5表に示す。なお、Yステイン改良度(%)は次式で示される。

Yステイン改良度(%)

$$= \frac{\text{試料}(1) \text{のYステイン増加分}}{\text{試料}(2) \sim (15) \text{のYステイン増加分}} \times 100$$

以下余白

試 料	80°C、4週間		Yステイン改良度 (相対値)
	D <sub>1.0</sub>	D <sub>max</sub> <sup>1)</sup>	
1 比較例	6.2%	6.4%	—
2 ,	1.0%	1.2%	120%
3 ,	1.5%	1.7%	120%
4 ,	9%	1.0%	120%
5 本発明	5%	4%	280%
6 ,	6%	5%	270%
7 ,	5%	5%	290%
8 ,	6%	5%	280%
9 ,	5%	6%	270%
10 ,	5%	6%	260%
11 ,	4.5%	6%	280%
12 ,	5%	4%	280%
13 ,	5%	6%	260%
14 ,	6%	6%	260%
15 ,	5%	5%	290%

1) 最高濃度

第5表から明らかのように、本発明のポリマーシアンカプラーを用いた試料では、80°Cでほぼ乾燥状態で、4週間保存した場合は全濃度域にわたって、濃度の低下の度合が著しく低く、きわめて良好な保存性を有していた。またYステインについては、従来のポリマー・シアンカプラーを用いた比較試料に比べて2倍以上のYステインの改良効果が見られた。

#### 実施例2

トリアセチルセルローズ支持体上に第6表に示す化合物を含有するゼラチン水溶液を塗布することにより第1層(最下層)～第6層(最上層)からなる多層ハロゲン化銀感光材料を作製した。各層には第6表に示す化合物以外に界面活性剤、ゼラチンの硬膜剤を添加した。これを試料(16)とする。

試料(16)の第1層に含有されるシアンカプラーおよびジブチルフタレートの添加量を第7表に示す様にした以外は試料(16)と同様にして試料(17)～(25)を作製した。ただし、試

料(17)～(25)の各試料では第1層に含有されるシアン色素形成カプラーと同一モル数になるようにしてそれぞれの試料を調整した。

各試料について通常の方法でウエッジ露光した後に下記の現像処理を行つた。

処理工程 (38°C)	処理時間
第1現像	6分
第1水洗	2分
反転	2分
発色現像	6分
調整	2分
漂白	6分
定着	4分
最終水洗	4分
安定	30秒

各処理工程に用いた処理液の組成は次の通りである。

#### [第1現像]

ニトリローN,N,N-トリメチレンホスホン酸5ナトリウム塩水溶液(45%) 1.0ml

## 〔5-ノ-トリクム塩水溶液(45%)〕

亜硫酸カリウム・2水和物	3.5.0 g
臭化ナトリウム	2.2 g
チオシアニン酸ナトリウム	1.0 g
沃化カリウム	4.5 mg
水酸化カリウム	4.5 g
ジエチレングリコール	1.2.0 ml
1-フェニル-4-ハイドロキシメチル-3-	
ピラゾリドン	1.5 g
無水炭酸カリウム	1.4.0 g
重炭酸ナトリウム	1.2.0 g
ハイドロキノンスルホン酸カリウム	2.2.0 g

水を加えて1Lとし、pH 9.6に調整

## 〔反応液〕

プロピオン酸	1.2.0 ml
無水塩化第1スズ	1.5 g
バラアミノフェノール	0.5 mg
水酸化ナトリウム	5.0 g
ニトリロー-N,N,N-トリメチレンホスホン酸	
5ナトリウム塩水溶液(45%)	1.5.0 ml

水を加えて1Lとし、pH 6.2に調整

## 〔漂白液〕

硝酸カリウム	2.5.0 g
臭化カリウム	8.0.0 g
エチレンジアミン4酢酸鉄(II)アンモニウム	1.1.0.0 g
臭化水素酸	3.0.0 ml
エチレンジアミン4酢酸	4.0 g

水を加えて1Lとし、pH 5.7に調整

## 〔定着液〕

チオ硫酸アンモニウム	5.5.0 g
エチレンジアミン4酢酸2ナトリウム	0.8 g
メタ重亜硫酸ナトリウム	7.5 g
水酸化ナトリウム	1.5 g
水を加えて1Lとし、pH 6.6に調整	
ホルマリン(35%)	6.0 ml
コニダツクス(小西六写真工業株式会社製)	7.5 ml

水を加えて1Lとする。

## 〔6-ノ-トリクム水溶液(45%)〕

水を加えて1Lとし、pH 5.8に調整  
〔免色現像液〕

## ニトリロー-N,N,N-トリメチレンホスホン酸

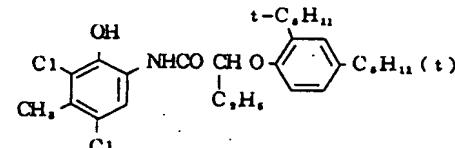
5ナトリウム塩水溶液(45%)	5.0 ml
リン酸(85%)	7.0 ml
臭化ナトリウム	0.7 g
沃化カリウム	3.0.0 mg
水酸化カリウム	2.0.0 g
シトラシン酸	1.3 g
4-アミノ-N-エチル-N-(β-メタンスルホニアミドエチル)-ニートルイシンセスキアルフェート・1水和物	1.1.0 g
1,8-ヒドロキシ-3,6-ジチアオクタン	1.0 g

水を加えて1Lとし、pH 1.7に調整

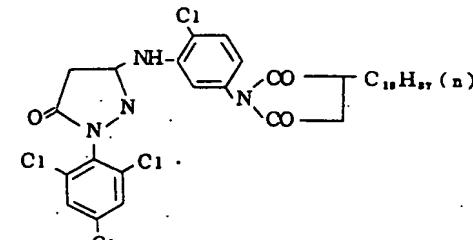
## 〔調整液〕

亜硫酸カリウム	1.5.0 g
エチレンジアミン4酢酸	8.0 g

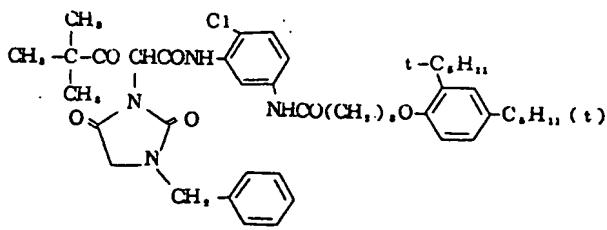
## シアノカプラー(A)



## マゼンタカプラー(B)



## イエローカプラー(C)



第 6 表

第6層(保護層)	ゼラチン
第5層(青感層)	イエローカブラー 1300mg/g
	トリクロジルホスフエート 700mg/g
	塩化銀(奥化銀0.5モル%) 200mg/g
第4層(中間層)	ゼラチン
第3層(緑感層)	マゼンタカブラー 600mg/g
	トリクロジルホスフエート 200mg/g
	塩化銀(奥化銀3.5モル%) 700mg/g
第2層(中間層)	ゼラチン
第1層(赤感層)	シアンカブラー 1400mg/g
	ジブチルフタレート 700mg/g
	塩化銀(奥化銀3.5モル%) 720mg/g
支持体(トリアセチルセルロース)	

以下余白

第 7 表

試 料	カブラー	ジブチルフタレート 添加量(mg/g)	カブリ	最 高 濃 度
16 比較例	シアンカブラー-A	700	0.08	2.97
17 "	比較カブラー-(1) <sup>1)</sup>	0	0.07	2.89
18 "	"	350	0.06	2.76
19 "	比較カブラー-(2) <sup>2)</sup>	0	0.07	2.45
20 本発明	C	350	0.06	3.08
21 "	C	0	0.05	3.07
22 "	E	0	0.06	3.10
23 "	K	350	0.06	3.13
24 "	C'	0	0.05	3.09
25 "	H'	350	0.06	3.11

1)、2) 実施例1で用いた比較カブラーと同じものを使用、第7表から明らかに本発明のポリマー-カブラーは発色性がすぐれている。

以下余白

次に発色現像処理後の試料(16)~(25)について80°Cでほぼ乾燥条件下で4週間保存後のシアン色素画像の濃度と初期濃度とを比較し、濃度低下率の測定結果を第8表に示す。

第 8 表

試 料	80°C、4週間	
	D <sub>1.0</sub>	D <sub>max</sub> <sup>1)</sup>
16 比較例	6.5%	6.6%
17 "	1.0%	1.2%
18 "	1.9%	1.2%
19 "	1.3%	1.1%
20 本発明	4%	5%
21 "	5%	5%
22 "	5.5%	4%
23 "	5%	4%
24 "	6%	4%
25 "	5%	5%

1) 最高濃度

第8表から明らかのように、本発明のポリマー-シアンカブラーを用いた試料では、80°C、ほぼ乾燥状態で4週間保存した場合は全濃度域にわたって、濃度の低下の度合が著しく低く、きわめて良好な保存性を有していた。

特許出願人 小西六写真工業株式会社

代理人弁理士 市之瀬・官 夫  
吉市房  
秀三郎  
印